

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/018576 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 167/00

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007952

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Juli 2003 (11.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 36 349.8 8. August 2002 (08.08.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BÄUMER, Marc [DE/DE]; Holsenkampweg 11, 48165 Münster (DE). RUCKPAUL, Markus [DE/DE]; Langgarten 16, 69124 Heidelberg (DE). TOBOLL, Petra [DE/DE]; Grüner Weg 56, 48329 Havixbeck (DE). LENTER, Silvia [DE/DE]; Wilhelm-Spinn-Weg 3, 48165 Münster (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATING MATERIALS AND THE USE THEREOF FOR THE PRODUCTION OF WELDABLE COATINGS

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSSSTOFFE UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG SCHWEISSBARER BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: Disclosed are coating materials for coil coating methods, containing (A) at least one aliphatic and/or aromatic polyester having an acid number of < 10 mg KOH/g, a hydroxyl number of 30 to 200 mg KOH/g, and an average molecular weight (Mn) between 1000 and 5000 Dalton as a bonding agent, and (B) at least two resins which contain amino groups and have a different reactivity as crosslinking agents. Also disclosed are methods for the production thereof and the use thereof as coil coating enamels.

(57) Zusammenfassung: Beschichtungsstoffe für Coil-Coating-Verfahren, enthaltend (A) als Bindemittel mindestens einen aliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Polyester mit einer Säurezahl von < 10 mg KOH/g, einer Hydroxylzahl von 30 bis 200 mg KOH/g, sowie einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn zwischen 1000 und 5000 Dalton, (B) als Vernetzungsmittel mindestens zwei aminogruppenhaltige Harze mit unterschiedlicher Reaktivität. Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Coil-Coating-Lacke.



WO 2004/018576 A1

## **Beschichtungsstoffe und ihre Verwendung zur Herstellung schweißbarer Beschichtungen**

### **Gebiet der Erfindung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Beschichtungsstoffe, insbesondere Coil-Coating-Lacke. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Beschichtungsstoffe für die Herstellung schweißbarer Beschichtungen, insbesondere auf Coils.

10

### **Stand der Technik**

Coil-Coating-Lacke, die überwiegend im Walzenauftrag mit gegenläufigen Walzen auf Stahlbänder, insbesondere verzinkte Stahlbänder, oder Aluminiumbänder aufgetragen werden, sind bekannt. Da die Metallverarbeitung erst nach dem Lackieren erfolgt, müssen die Beschichtungen extrem hohe mechanische Beständigkeit aufweisen. Typische Trocknungszeiten sind 20 bis 40 Sekunden bei einer Objekt- oder Metalltemperatur oder PMT (Peak Metal Temperature) von 200 bis 260 °C. Üblicherweise werden die beschichteten Coils im Baubereich für die Herstellung von Decken- und Wandelementen, Türen, Rohrisolierungen, Rolläden oder Fensterprofilen, im Fahrzeugbereich für die Herstellung von Verkleidungen von Caravans oder Nutzfahrzeugaufbauten und im Haushaltsbereich für die Herstellung von Profilelementen für Wasch- und Geschirrspülmaschinen, Gefrierschränke, Kühlschränke oder Herde verwendet (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Bandbeschichtung«, Seite 55, und »Coil-Coating-Lacke«, Seite 116).

Um die Herstellung von Kraftfahrzeugen weiter technisch zu vereinfachen und wirtschaftlicher zu gestalten, ist man bestrebt, vorgeformte,

beschichtete Profilelemente und Formteile für die Herstellung von Karosserien einzusetzen. Dazu ist es aber erforderlich, daß die beschichteten Coils und die hieraus hergestellten Profilelemente und Formteile punktschweißbar sind.

5

Außerdem soll mit den vorgeformten, beschichteten Profilelementen und Formteilen der Korrosionsschutz für die Karosserien weiter verbessert werden, so daß Korrosionsschutzmaßnahmen, wie das Hohlraumfluten mit Wachs, überflüssig werden. Außerdem wird gefordert, daß die

10 Korrosionsschutzwirkung von kathodisch abgeschiedenen und thermisch gehärteten Elektrotauchlackierungen auf Coils weiter verbessert wird oder daß ganz auf die Elektrotauchlackierungen verzichtet werden kann.

Eine wesentliche Erniedrigung der PMT würde das Coil-Coating-Verfahren

15 außerdem noch wirtschaftlicher und umweltfreundlicher machen, da der Energieaufwand und die Energiekosten signifikant gesenkt werden könnten. Dies würde die beschichteten Coils als Alternative zu herkömmlichen Lackierverfahren noch attraktiver machen. Außerdem würden die Beschichtungen und die Bleche thermisch geringer belastet

20 werden, was grundsätzlich von Vorteil wäre.

In der nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 10202543.6 werden Beschichtungsstoffe beschrieben, die als Coil-Coating-Lacke verwendet werden können. Sie können als Bindemittel

25 auch einen Polyester enthalten, der indes hinsichtlich der Hydroxylzahl und Säurezahl nicht näher spezifiziert wird. Die Beschichtungsstoffe können des weiteren Aminoplastharze als Vernetzungsmittel enthalten. Gemische aus Benzoguanamin-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehyd-Harze werden jedoch nicht beschrieben. Vorzugsweise werden ohnedies

30 blockierte Polyisocyanate verwendet. Die Beschichtungsstoffe enthalten ferner korrosionshemmende und elektrisch leitfähige Pigmente und

modifiziertes amorphes Siliziumdioxid. Sie können auch Katalysatoren der thermischen Vernetzung enthalten. Allerdings wird nicht gelehrt, daß mindestens zwei Katalysatoren für die thermische Vernetzung von N-Methylol- und N-Methoxymethylgruppen und Hydroxylgruppen verwendet werden sollen; entsprechend der bevorzugten Verwendung von Polyisocyanaten als Vernetzungsmittel wird nur Dibutylzinndilaurat als Katalysator expressis verbis erwähnt.

### Aufgabe der Erfindung

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, daß die Beschichtungsstoffe, insbesondere Coil-Coating-Lacke, als Ersatz für kathodisch auftragbare Grundierungen und/oder Füllerbeschichtungen bei der OEM-Herstellung (= Hersteller Lackierung) geeignet sein sollen.

15 Ebenfalls war es Teil der Aufgabenstellung, daß die Beschichtungsstoffe, insbesondere Coil-Coating-Lacke, niedrigere Einbrenntemperaturen, insbesondere für Bake-hardening-Stähle ermöglichen sollen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es außerdem, neue Beschichtungsstoffe, insbesondere Coil-Coating-Lacke, bereitzustellen, die neue Beschichtungen liefern, die eine extrem hohe mechanische Beständigkeit und eine besonders gute Schweißbarkeit, insbesondere Punktschweißbarkeit, aufweisen. Außerdem sollen sich die neuen Beschichtungsstoffe, insbesondere die Coil-Coating-Lacke, im Bedarfsfall mit Korrosionsschutzpigmenten ausrüsten lassen, so daß die hieraus hergestellten neuen Beschichtungen auch noch eine besonders hohe Korrosionsschutzwirkung entfalten, ohne daß die Schweißbarkeit hierdurch beeinträchtigt wird. Dabei sollen die neuen Beschichtungsstoffe, insbesondere die Coil-Coating-Lacke, neue Beschichtungen liefern, die bessere Schweißpunkte mit einem glatten, ästhetisch noch immer ansprechenden Umkreis bewirken. Außerdem sollen die Schweißverbindungen besonders fest sein. Die neuen Beschichtungen

sollen außerdem einen vergleichsweise breiten Schweißbereich und einen vergleichsweise niedrigen Durchgangswiderstand haben und, was die Schweißelektroden betrifft, eine besonders hohe Standmenge bewirken. Nicht zuletzt sollen es die neuen Beschichtungsstoffe gestatten, die neuen beschichteten Coils bei niedrigeren PMT einzubrennen, so daß das neue Coil-Coating-Verfahren mit einem geringeren Energieaufwand besonders wirtschaftlich, umweltfreundlich und mit geringerer thermischer Belastung der Coils durchgeführt werden kann.

10

### Lösung

Demgemäß wurden die neuen Beschichtungsstoffe gefunden, enthaltend

15

Beschichtungsstoffe für Coil-Coating-Verfahren, enthaltend

(A) als Bindemittel mindestens einen aliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Polyester mit einer Säurezahl von  $< 10$  mg KOH/g, einer Hydroxylzahl von 30 bis 200 mg KOH/g, sowie einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  zwischen 1000 und 5000, bevorzugt 1500 bis 4000 und besonders bevorzugt 2000 bis 3500, Dalton,

20

25 (B) als Vernetzungsmittel mindestens zwei aminogruppenhaltige Harze mit unterschiedlicher Reaktivität.

Das Vernetzungsmittel (B) enthält dabei bevorzugt

(B1) mindestens ein Benzoguanamin-Formaldehyd-Harz, welches gegebenenfalls mit Methanol teil- und/oder vollverethert ist und/oder

5 (B2) mindestens Melamin-Formaldehyd-Harz, welches gegebenenfalls mit Methanol verethert ist

oder besteht hieraus.

10 Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe vorzugsweise

(C) mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment,

15 (D) mindestens ein korrosionshemmendes Pigment,

(E) mindestens ein amorphes Siliziumdioxid, das mit Metallionen modifiziert ist,

20 (F) mindestens zwei Katalysatoren der thermischen Vernetzung von N-Methylolgruppen und/oder N-Methoxymethylgruppen mit den komplementären Hydroxylgruppen.

Im Folgenden werden die neuen Beschichtungsstoffe als  
25 »erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe« bezeichnet.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den  
30 Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, die der vorliegenden

Erfindung zugrundelag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs gelöst werden konnte.

Insbesondere war es überraschend, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, insbesondere die erfindungsgemäßen Coil-Coating-Lacke, erfindungsgemäße Beschichtungen lieferten, die eine extrem hohe mechanische Beständigkeit und eine besonders gute Schweißbarkeit, insbesondere Punktschweißbarkeit, aufwiesen. Außerdem entfalteten die erfindungsgemäßen Beschichtungen einen hervorragenden Korrosionsschutz, ohne daß die Schweißbarkeit hierdurch beeinträchtigt wurde. Dabei lieferten die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, insbesondere die erfindungsgemäßen Coil-Coating-Lacke, erfindungsgemäße Beschichtungen, die bessere Schweißpunkte mit einem glatten, ästhetisch noch immer ansprechenden Umkreis bewirkten. Außerdem waren die Schweißverbindungen besonders fest. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen wiesen außerdem einen vergleichsweise breiten Schweißbereich und einen vergleichsweise niedrigen Durchgangswiderstand auf und bewirkten, was die Schweißelektroden betraf, eine besonders hohe Standmenge, d. h., die Anzahl der Schweißpunkte, die mit einer Elektrode gesetzt werden konnten, war sehr hoch. Des weiteren wiesen die erfindungsgemäßen Beschichtungen hervorragende mechanische Eigenschaften auf, so daß sie betreffenden beschichteten Coils problemlos deformiert werden konnten.

25

Dieses besonders vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaftsprofil wurde bei signifikant niedrigeren PMT bei der Härtung erhalten, so daß das Beschichtungsverfahren besonders energiesparend, wirtschaftlich und umweltfreundlich war.

30

## Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Der erste wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ist mindestens ein, insbesondere ein, gesättigter, aliphatischer und/oder cycloaliphatischer, insbesondere aliphatischer, Polyester (A), der als Bindemittel fungiert. Der Polyester (A) hat eine Säurezahl von  $< 10$ , vorzugsweise  $< 6$  und insbesondere  $< 4$  mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von 30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 150, bevorzugt 50 bis 120 und insbesondere 60 bis 100 mg KOH/g.

10

Die Polyester (A) können eine zahlenmittlere Molmasse  $M_n$  von vorzugsweise 500 bis 10.000, bevorzugt 750 bis 7.500, besonders bevorzugt 1.000 bis 5.000 und insbesondere 1.500 bis 4.000 Dalton aufweisen. Vorzugsweise haben die Polyester (A) eine enge Molekulargewichtsverteilung. Bevorzugt weisen sie eine Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts  $U = M_w/M_n - 1$  von  $< 10$ , besonders bevorzugt  $< 8$  und insbesondere  $< 6$  auf. Vorzugsweise haben sie eine Glasübergangstemperatur von  $-20$  bis  $+50$ , bevorzugt  $-10$  bis  $+40$ , besonders bevorzugt  $-10$  bis  $+30$  und insbesondere  $-10$  bis  $+25^\circ\text{C}$ .

20

Die Polyester (A) können in untergeordneten Mengen, d.h. in Mengen  $< 50$  Equ.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der in (A) vorhandenen thermisch vernetzbaren reaktiven funktionellen Gruppen, andere übliche und bekannte reaktive funktionelle Gruppen als die Hydroxylgruppen enthalten, die mit den entsprechenden üblichen und bekannten komplementären reaktiven funktionellen Gruppen thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.

Die Polyester (A) sind an sich bekannte Verbindungen. Ihre Herstellung wird beispielsweise in dem Standardwerk Ullmanns Enzyklopädie der technische Chemie, 3. Auflage, Band 14, Urban & Schwarzenberg,



München, Berlin, 1963, Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105, sowie in den Büchern: „Résines Alkydes-Polyesters“ von J. Bourry, Paris, Verlag Dunod, 1952, „Alkyd Resins“ von C. R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961, sowie „Alkyd Resin Technology“ von T. C. Patton, Interscience Publishers, 1962, beschrieben. Am Markt sind sie beispielsweise unter der Marke Uralac® von der Firma DSM Kunstharze erhältlich.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den Polyestern (A) kann breit variieren und richtet sich in erster Linie nach dem Verwendungszweck der Beschichtungsstoffe sowie der Funktionalität der Polyester (A) und der Vernetzungsmittel (B) hinsichtlich der Vernetzungsreaktion. Vorzugsweise sind sie in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen in einer Menge von 5 bis 40, bevorzugt 7,5 bis 35, besonders bevorzugt 10 bis 30 und insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper eines Beschichtungsstoffs, enthalten.

Der zweite wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind mindestens zwei, insbesondere zwei Vernetzungsmittel (B).

Hiervon ist mindestens ein, insbesondere ein, Vernetzungsmittel (B) mindestens ein, insbesondere ein, mit Methanol teil- und/oder vollverethertes, insbesondere teilverethertes, Benzoguanamin-Formaldehyd-Harz (B1) und mindestens ein anderes, insbesondere ein anderes, Vernetzungsmittel (B) mindestens ein, insbesondere ein, mit Methanol verethertes, vorzugsweise ein vollverethertes, Melamin-Formaldehyd-Harz (B2).

Die Vernetzungsmittel (B) sind an sich bekannte Verbindungen und werden beispielsweise in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg

Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, 5 Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., beschrieben. Sie werden beispielsweise von der Firma BASF AG unter der Marke Luwipal ® vertrieben.

Vorzugsweise werden die Vernetzungsmittel in einem Gewichtsverhältnis 10 von (B1) : (B2) = 1 : 10 bis 10 : 1, bevorzugt 1 : 7 bis 7 : 1, besonders bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1 und insbesondere 1 : 3 bis 3 : 1 eingesetzt.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den Vernetzungsmitteln (B) kann breit variieren und richtet sich in erster Linie 15 nach ihrer Funktionalität und Reaktivität sowie der Funktionalität der Polyester (A) bezüglich der thermischen Vernetzung. Vorzugsweise sind sie in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen in einer Menge von 1 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 9, besonders bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2,5 bis 7 und insbesondere 3 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen 20 auf den Festkörper eines erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten.

Der dritte optionale Bestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ist mindestens ein, insbesondere ein, elektrisch 25 leitfähiges Pigment (C). Als elektrisch leitfähige Pigmente (C) kommen die unterschiedlichsten üblichen und bekannten, organischen und anorganischen elektrisch leitfähigen Pigmente in Betracht. Ihre mittlere Teilchengrößen können breit variieren. Vorzugsweise liegen sie zwischen 0,5 und 50, insbesondere 1 bis 30 µm. Vorzugsweise werden sie aus der 30 Gruppe, bestehend aus elementarem Silizium und metallischen, wasserunlöslichen Phosphiden, bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus

CrP, MnP, Fe<sub>3</sub>P, Fe<sub>2</sub>P, Ni<sub>2</sub>P, NiP<sub>2</sub> und NiP<sub>3</sub>, ausgewählt. Insbesondere werden Eisenphosphide eingesetzt.

Die Eisenphosphide sind handelsübliche Produkte und werden  
5 beispielsweise unter der Marke Ferrophos ® vertrieben.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den elektrisch leitfähigen Pigmenten (C) kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der für eine sehr gute  
10 Schweißbarkeit notwendigen elektrischen Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Beschichtungen. Vorzugsweise sind die elektrisch leitfähigen Pigmente (C) in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe in einer Menge von 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 75 und insbesondere 30 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf den  
15 Festkörper eines erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten.

Der vierte optionale Bestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ist mindestens ein, insbesondere ein, korrosionshemmendes Pigment (D). Es können die üblichen und  
20 bekannten, organischen und anorganischen, insbesondere anorganischen, korrosionshemmenden Pigmente (D) verwendet werden. Vorzugsweise werden sie aus der Gruppe, bestehend aus Zinkphosphat, insbesondere Zinkorthophosphat, Zinkmetaborat und Bariummetaborat-Monohydrat, insbesondere Zinkorthophosphat und Bariummetaborat-  
25 Monohydrat, ausgewählt.

Zinkphosphat und Zinkorthophosphat sind handelsübliche Verbindungen und werden beispielsweise unter der Marke Sicor ® ZNP/S oder dem Handelsnamen Zinkorthophosphat ZP-BS-M vertrieben. Dgl. ist  
30 Bariummetaborat-Monohydrat eine handelsübliche Verbindung und wird beispielsweise unter der Marke Butrol ® 11M2 vertrieben.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den korrosionshemmenden Pigmenten (D) kann breit variieren und richtet sich in erster Linie nach den korrosionsfördernden Eigenschaften der Umgebung, der die erfindungsgemäßen Beschichtungen ausgesetzt werden. Vorzugsweise sind sie in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen in einer Menge von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 9, besonders bevorzugt 1,5 bis 8, besonders bevorzugt 1,5 bis 7 und insbesondere 1,5 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper eines erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten.

Der fünfte optionale Bestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ist mindestens ein, insbesondere ein, mit Metallionen modifiziertes amorphes Siliziumdioxid (E). Vorzugsweise werden die Metallionen aus der Gruppe, bestehend aus Erdalkalimetallionen, insbesondere Calciumionen, Scandium-, Yttrium- und Lanthanionen, Lanthanidionen sowie Zink- und Aluminiumionen, ausgewählt. Bevorzugt werden Calciumionen angewandt.

Mit Calciumionen modifiziertes amorphes Siliziumdioxid (E) ist auch ein handelsübliches Produkt und wird beispielsweise unter der Marke Shieldex ® von der Firma Grace Division vertrieben.

Vorzugsweise wird das modifizierte Siliziumdioxid (E) in einer Menge von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 9, besonders bevorzugt 1,5 bis 8, besonders bevorzugt 1,5 bis 7 und insbesondere 1,5 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper eines erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, eingesetzt.

Der sechste optionale Bestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind mindestens zwei, insbesondere zwei,

Katalysatoren (F) der thermischen Vernetzung von N-Methylolgruppen und/oder N-Methoxymethylgruppen mit den komplementären Hydroxylgruppen.

- 5 Von den Katalysatoren (F) ist mindestens ein, insbesondere ein, Katalysator (F) ein saures Epoxidharz-Phosphorsäure-Addukt (F1) und mindestens ein anderer, insbesondere ein anderer, Katalysator (F) eine blockierte Sulfonsäure (F2).
- 10 Vorzugsweise werden die Phosphorsäure-Addukte von niedermolekularen Epoxidharzen als Katalysatoren (F1) eingesetzt. Sie sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma Shell Resins unter der Marke Epikote ® vertrieben.
- 15 Vorzugsweise werden mit organischen Aminen blockierte Sulfonsäuren, insbesondere organische Sulfonsäuren, als Katalysatoren (F2) eingesetzt. Sie sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma King Industries unter der Marke Nacure ® vertrieben.
- 20 Das Gewichtsverhältnis der Katalysatoren (F1) zu (F2) kann breit variieren; vorzugsweise liegt es bei  $(F1) : (F2) = 20 : 1$  bis  $1 : 3$ , bevorzugt  $15 : 1$  bis  $1 : 1$ , besonders bevorzugt  $12 : 1$  bis  $1,5 : 1$  und insbesondere  $10 : 1$  bis  $2 : 1$ .
- 25 Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den Katalysatoren (F) liegt vorzugsweise bei 0,5 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 7 und insbesondere 1,5 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper eines erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können mindestens ein organisches Lösemittel (G) enthalten. Beispiele üblicher und bekannter Lösemittel werden in D. Stoye und W. Freitag, (Hrsg.), »Paints, Coatings and Solvents, 2nd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim  
5 New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373 beschrieben. Die Menge des oder der organischen Lösemittel (G) kann sehr breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Löslichkeit und/oder Dispergierbarkeit der löslichen oder dispergierbaren Bestandteile der Beschichtungsstoffe und nach der Viskosität, die für die Applikation der  
10 Beschichtungsstoffe eingestellt werden muß. Vorzugsweise sind sie in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen in einer Menge von 2 bis 50, insbesondere 5 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge eines erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten.

15 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff können außerdem mindestens ein, insbesondere ein, oberflächenmodifiziertes pyrogenes Siliziumdioxid (I) enthalten. Vorzugsweise ist das pyrogene Siliziumdioxid mit einem Silylamin, insbesondere Bis(trimethylsilyl)amin, modifiziert. Oberflächenmodifizierte pyrogene Siliziumdioxide sind handelsübliche  
20 Produkte und werden beispielsweise unter der Marke Aerosil ® von der Firma Degussa vertrieben. Vorzugsweise sind sie in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen in einer Menge von 0,01 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper eines erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten.

25

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können des weiteren mindestens eine, insbesondere eine, Verbindung (H) auf der Basis eines Polyphenols mit mindestens einer, insbesondere mindestens zwei, Epichlorhydringruppe(n) enthalten. Unter Polyphenolen werden  
30 niedermolekulare, oligomere und polymere Verbindungen verstanden, die mindestens zwei phenolische Hydroxylgruppen enthalten. Vorzugsweise

sind mindestens zwei, insbesondere alle phenolischen Hydroxylgruppen der Polyphenole in Epichlorhydrinethergruppen umgewandelt. Bevorzugt werden Bisphenol A und Bisphenol F, insbesondere Bisphenol A, als Polyphenol verwendet.

5

Die Verbindungen (H) sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma Shell Resins unter der Marke Epikote ® vertrieben. Vorzugsweise sind sie in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen in einer Menge von 0,5 bis 10 und insbesondere  
10 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper des jeweiligen Beschichtungsstoffs, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können ferner noch mindestens eine Verbindung (J) der allgemeinen Formel I enthalten:

15



worin die Variablen und der Index die folgende Bedeutung haben:

20

M mindestens ein Zentralatom, ausgewählt aus der Gruppe der Lewis-Akzeptoren,

25

X Lewis-Donoren-Liganden mit mindestens einem Brückenatom, ausgewählt aus den Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente,

n 1 bis 500 und

30 m 3 bis 2.000.

Die Verbindungen I können monomer (einkernig) oder dimer, oligomer oder polymer (mehrkernig) sein.

In der allgemeinen Formel I steht die Variable M für mindestens ein  
5 Zentralatom, das aus der Gruppe der Lewis-Akzeptoren ausgewählt wird. Vorzugsweise wird es aus der Gruppe, bestehend aus Aluminium, Titan und Zirkonium, ausgewählt. Bevorzugt ist M = Titan.

In der allgemeinen Formel I steht die Variable X für Lewis-Donoren-  
10 Liganden mit mindestens einem Brückenatom, ausgewählt aus den Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente. Vorzugsweise wird das Brückenatom aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff- und Schwefelatomen, insbesondere Phosphor- und Sauerstoffatomen, ausgewählt.

15

Lewis-Akzeptoren und Lewis-Donoren oder -Donatoren sind Lewis-Säuren und -Basen i. S. d. Säure-Base-Begriffs von Lewis.

In der allgemeinen Formel I steht der Index n für eine Zahl, insbesondere  
20 eine ganze Zahl, von 1 bis 500, vorzugsweise 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 50, besonders bevorzugt 1 bis 20 und insbesondere 1 bis 20. Der Index m steht für eine Zahl, insbesondere eine ganze Zahl, von 3 bis 2.000, vorzugsweise 3 bis 1.000, bevorzugt 3 bis 500, besonders bevorzugt 3 bis 100 und insbesondere 3 bis 50.

25

Beispiele gut geeigneter Verbindungen I sind monomere, dimere, oligomere oder polymere Alkoxide von Aluminium oder Titan, wie

-  $\text{Al}_3 (\text{O-tert.-butyl})_6$ ,

30

-  $\text{Al}_4 (\text{O-isopropyl})_{12}$ , oder



-  $\text{Ti}(\text{O-ethyl})_4$ .

Beispiele besonders gut geeigneter Verbindungen der allgemeinen Formel

5 I sind Verbindungen der allgemeinen Formel II:



worin die Variablen R,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für aliphatische

10 und cycloaliphatische Reste stehen und M die vorstehend angegebene Bedeutung hat und insbesondere aus der Gruppe, bestehend aus Aluminium, Titan und Zirkonium, ausgewählt wird. Besonders bevorzugt ist  $\text{M} = \text{Titan}$ .

15 In der allgemeinen Formel II stehen die Variablen R,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für aliphatische und cycloaliphatische, insbesondere aliphatische, Reste. Vorzugsweise enthalten die aliphatische Reste 3 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter aliphatischer Reste sind Propyl, Isopropyl, Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, tert.-

20 Butyl, n-Pentyl, Isoamyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Octyl, Isoctyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosanyl, bevorzugt Isopropyl, Octyl und Isooctyl. Besonders bevorzugt ist R Isopropyl,  $\text{R}^1$  Octyl und  $\text{R}^2$  Isooctyl.

25

Ganz besonders vorteilhaft und somit das Addukt von Isopropyl-tris (dioctylpyrophosphato)-titanat mit einem Mol Diisooctylphosphit als Bestandteil (J) eingesetzt. Das Addukt ist eine handelsübliche Verbindung und wird beispielsweise unter der Marke KEN-REACT® von der Firma

30 Kenrich Petrochemicals vertrieben.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe die Verbindungen (J) in einer Menge von 0,01 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 8, besonders bevorzugt 0,1 bis 7, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper eines  
5 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe noch mindestens einen Zusatzstoff (K) enthalten, der von den vorstehend beschriebenen Bestandteilen (A) bis (J) verschieden ist und aus der  
10 Gruppe der anorganischen und organischen Zusatzstoffe ausgewählt wird.

Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (K) sind übliche und bekannte farb- und/oder effektgebende Pigmente, Füllstoffe, Nanopartikel, Reaktivverdünner für die thermische Härtung, Vernetzungsmittel, UV-  
15 Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, Initiatoren für die radikalische Polymerisation, Katalysatoren für die thermische Vernetzung, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Entgasungsmittel, Netz- und Dispergiermittel, Haftvermittler, Verlaufmittel, filmbildende Hilfsmittel, rheologiesteuernde Additive (Verdicker), Flammenschutzmittel,  
20 Sikkative, Trocknungsmittel, Hautverhinderungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Wachse und Mattierungsmittel, wie sie aus dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, bekannt sind.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch das Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile. Dabei können Mischaggregate, wie Rührkessel, Dissolver, In-line-Dissolver, Perlmühlen, Rührwerksmühlen, statische Mischer, Zahnkranzdispergatoren oder  
30 Extruder, verwendet werden. Bei der Herstellung können die einzelnen

Bestandteile der erfindungsgemäßen Mischung nacheinander separat eingearbeitet werden. Es ist indes von Vorteil,

- 5 (1) die Bestandteile (A), (I), (E), (D) und (G) in der angegebenen Reihenfolge zu vermischen und die resultierende Mischung bis zu einer Kornfeinheit nach Hegmann  $< 20 \mu\text{m}$  zu vermahlen und
- 10 (2) die vermahlene Mischung (1) mit den Bestandteilen (H), (B 1), (B 2), (C), (J) und (G) in der angegebenen Reihenfolge zu versetzen, um anschließend
- (3) die resultierende Mischung (2) zu homogenisieren.

Vorzugsweise werden die Katalysatoren (F1) und (F2) der  
15 homogenisierten Mischung (3) kurz vor der Applikation zugegeben.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind hervorragend als Coil-Coating-Lacke für die Bandbeschichtung geeignet. Das Bandbeschichtung geht aus von einem Metallband, das in üblicher und bekannter Weise  
20 gereinigt, entfettet, passiviert, chemisch behandelt, gespült und getrocknet wurde. Das Metallband kann einseitig oder doppelseitig beschichtet werden.

Geeignet sind alle Metalle, aus denen sich Bänder formen lassen, die den  
25 mechanischen, chemischen und thermischen Beanspruchungen der Bandbeschichtung gewachsen sind. Gut geeignet sind Metallbänder auf der Basis von Aluminium oder Eisen. Im Falle von Eisen sind kaltgewalzte Stähle, elektrolytisch verzinkte Stähle, feuerverzinkte Stähle oder Edelstähle besonders gut geeignet. Vorzugsweise sind die Bänder 200  $\mu\text{m}$   
30 bis 2 mm dick.

Für die Bandbeschichtung durchläuft das Metallband eine Bandbeschichtungsanlage, wie sie z.B. in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 55, »Bandbeschichtung«, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 196 32 5 426 A 1 beschrieben wird, mit einer Geschwindigkeit, die den Applikations- und Härtungseigenschaften der angewandten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe angepasst ist. Die Geschwindigkeit kann daher von Beschichtungsprozeß zu Beschichtungsprozeß sehr breit variieren. Vorzugsweise liegt sie bei 10 10 bis 150, bevorzugt 12 bis 120, besonders bevorzugt 14 bis 100, ganz besonders bevorzugt 16 bis 80 und insbesondere 20 bis 70 m/min.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe kann in beliebiger Weise, z. B. durch Spritzen, Gießen oder Walzlackieren, 15 erfolgen. Von diesen Applikationsverfahren ist das Walzlackieren besonders vorteilhaft und wird daher erfindungsgemäß bevorzugt verwendet.

Jeder Applikationsschritt des Walzlackierens kann mit mehreren Walzen 20 durchgeführt werden. Vorzugsweise werden zwei bis vier und insbesondere zwei Walzen angewandt.

Beim Walzlackieren taucht die sich drehende Aufnahmewalze (Pick-up-Walze) in einen Vorrat des erfindungsgemäßen Lacks ein und übernimmt 25 so den zu applizierenden Lack. Dieser wird von der Aufnahmewalze direkt oder über mindestens eine Übertragungswalze auf die sich drehende Applikationswalze übertragen. Von dieser aus wird der Lack durch gleichgerichtetes oder gegenläufiges Abstreifen auf das Band übertragen.

Der erfindungsgemäße Lack kann aber auch direkt in einen Spalt zwischen zwei Walzen gepumpt werden, was von der Fachwelt auch als NIP-Feed bezeichnet wird.

- 5 Erfindungsgemäß ist das gegenläufige Abstreifen oder das Reverse-Roller-Coating-Verfahren von Vorteil und wird deshalb bevorzugt angewandt.

10 Beim dem Walzlackieren können die Umlaufgeschwindigkeiten der Aufnahmewalze und der Applikationswalze von Beschichtungsprozeß zu Beschichtungsprozeß sehr stark variieren. Vorzugsweise hat die Applikationswalze eine Umlaufgeschwindigkeit, die 110 bis 125% der Bandgeschwindigkeit beträgt, und die Aufnahmewalze eine Umlaufgeschwindigkeit, die 20 bis 40% der Bandgeschwindigkeit beträgt.

15

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach der Aushärtung der Lackschichten schweißbare, insbesondere punktschweißbare, Beschichtungen einer Trockenschichtdicke von 4 bis 12, bevorzugt 5 bis  
20 10, besonders bevorzugt 5 bis 9,5 und insbesondere 6 bis 9  $\mu\text{m}$  resultieren.

Die vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden können auch bei den Lacken angewandt werden, mit denen die erfindungsgemäßen  
25 Beschichtungen überlackiert werden, es sei denn es handelt sich um Pulverlacke oder um Elektrotauchlackierungen, bei denen die üblichen und bekannten speziellen Applikationsmethoden eingesetzt werden, wie das elektrostatische Pulversprühen bei langsam laufenden Bändern oder das sogenannte „Powder-Cloud-Chamber“-Verfahren bei schnell  
30 laufenden Bändern und die kathodische Elektrotauchlackierung.

Die Aufheizung der erfindungsgemäßen Lackschichten bei der thermischen Härtung erfolgt vorzugsweise durch Konvektionswärmeübertragung, Bestrahlen mit nahem oder fernem Infrarot und/oder bei Bändern auf der Basis von Eisen durch elektrische Induktion. Die maximale Objekttemperatur oder PMT liegt vorzugsweise bei maximal 200, bevorzugt 180 und insbesondere bei maximal 160 °C. Es ist ein ganz besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Coil-Coating-Lacke und der erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren, daß diese vergleichsweise niedrigen Temperaturen angewandt werden können und dennoch erfindungsgemäße Beschichtungen mit hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften resultieren.

Die Aufheizzeit, d.h. die Zeitdauer der thermischen Härtung variiert in Abhängigkeit von dem eingesetzten erfindungsgemäßen Lack. Vorzugsweise liegt sie bei 10 s bis 2 min.

Wird im wesentlichen die Konvektionswärmeübertragung angewandt, werden bei den bevorzugten Bandlaufgeschwindigkeiten Umluftöfen einer Länge von 30 bis 50, insbesondere 35 bis 45 m, benötigt. Vorzugsweise liegt die Umlufttemperatur unter 300, insbesondere unter 280 °C.

Werden bei der Bandbeschichtung mehrere Lacke appliziert, wird dies in einer entsprechend ausgelegten Anlage durchgeführt, bei der mehrere Applikations- sowie ggf. Härtungsstationen hintereinander geschaltet sind. Oder aber nach der Applikation und der Härtung des ersten, d. h. des erfindungsgemäßen, Lacks wird das beschichtete Band wieder gewickelt, wonach das beschichtete Coil in einer zweiten, dritten etc. Bandbeschichtungsanlage einseitig oder beidseitig mit zweiten, dritten etc. Lackierungen versehen wird.

Nach der Herstellung der erfindungsgemäßen beschichteten Bänder können die zu beschichteten Coils gewickelt und dann an einem anderen Ort weiter verarbeitet werden; sie können aber auch direkt von der Bandbeschichtung kommend weiterverarbeitet werden. So können sie mit  
5 Kunststoffen laminiert oder mit abziehbaren Schutzfolien versehen werden. Sie können nach ihrer Zerkleinerung in Teile geeigneter Größe formgebend bearbeitet werden. Beispiele geeigneter formgebender Bearbeitungsmethoden sind Pressen und Tiefziehen.

- 10 Die resultierenden erfindungsgemäßen Coils, Profilelemente und Formteile sind kratzfest, korrosionsstabil, witterungsstabil und chemikalienstabil und können problemlos mit den unterschiedlichsten Lacken überlackiert werden. Überraschend ist, daß keine Vorbehandlung der Metallbänder mit Chromat notwendig ist, um einem vorzüglichen  
15 Korrosionsschutz zu erzielen.

Vor allem aber sind die erfindungsgemäßen Coils, Profilelemente und Formteile hervorragend schweißbar, insbesondere punktschweißbar. Dabei bewirken die erfindungsgemäßen Beschichtungen, bessere  
20 Schweißpunkte mit einem glatteren, ästhetisch noch immer ansprechenden Umkreis. Außerdem sind die Schweißverbindungen besonders fest. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen außerdem einen vergleichsweise breiten Schweißbereich und einen vergleichsweise niedrigen Durchgangswiderstand auf und bewirken, was  
25 die Schweißelektroden betrifft, eine besonders hohe Standmenge, d. h., die Anzahl der Schweißpunkte, die mit einer Elektrode gesetzt werden kann, ist besonders hoch.

Die mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichteten Coils sind  
30 daher hervorragend für Anwendungen bzw. die Verwendung im Automobilbau beispielsweise für die Herstellung von Karosserieteilen und

Karosserien, Nutzfahrzeugaufbauten und Verkleidungen von Caravans, im Hausgerätebereich beispielsweise für die Herstellung von Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen, Trocknern, Kühlschränken, Gefrierschränken oder Herden, im Leuchtenbereich für die Herstellung von Leuchten für den Innen- und Außenbereich oder im Baubereich im Innen- und Außenbereich, beispielsweise für die Herstellung von Decken- und Wandelementen, Türen, Toren, Rohrisolierungen, Rolläden oder Fensterprofilen, geeignet.

## 10 Beispiele

### Beispiel 1

#### Die Herstellung eines Coil-Coating-Lacks

15 In einem geeigneten Rührgefäß wurden in der angegebenen Reihenfolge 22,7 Gewichtsteile eines gesättigten aliphatischen Polyesters mit einer Säurezahl von 3 bis 6 mg KOH/g, einer Hydroxylzahl von 80 mg KOH/g, einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 3050 Dalton, einer Uneinheitlichkeit  $U = M_w/M_n - 1$  von 4,9 und einer Glasübergangstemperatur von 17 °C [Uralac ® SN 822 S1, 70 Gew.-%ig in Solvesso ® 100 (Exxon Mobil Chemicals), der Firma DSM Kunstharze], 0,65 Gewichtsteile eines mit Bis(trimethylsilyl)amin oberflächenmodifizierten pyrogenen Siliziumdioxids (Aerosil ® R 812 S der Firma Degussa), 2,75 Gewichtsteile 25 mit Calciumionen modifiziertes Siliziumdioxid (Shieldex ® der Firma Grace Division), 2,99 Gewichtsteile Zinkphosphat (Sicor ® ZNP/S der Firma Waardals Kjemiske Fabriken) und 3,53 Gewichtsteile Solvesso ® 150 (Exxon Mobil Chemicals) mit einander vermischt. Die resultierende Mischung wurde während 10 Minuten mit einem Dissolver vordispersiert und anschließend mit einer Perlmühle (Mahlkörper: 2 mm SAZ-Glasperlen) unter Kühlung während 12 Minuten bis zu einer Kornfeinheit 30



nach Hegmann von 13 µm gemahlen. Anschließend wurde das Mahlgut von den Mahlkörpern abgetrennt.

Das Mahlgut wurde in der angegebenen Reihenfolge mit 1,79  
5 Gewichtsteilen eines Bisphenol A-Epichlorhydrins (Epikote ® 834 der Firma Shell Resins, CAS.: 5068-38-6), 2,8 Gewichtsteilen eines mit Methanol teilveretherten Benzoguanamin-Formaldehyd-Harzes (Luwipal ® LR 8817 der Firma BASF AG), 2,5 Gewichtsteilen eines mit Methanol veretherten Melamin-Formaldehyd-Harzes (Luwipal ® 072 der Firma  
10 BASF AG), 59,18 Gewichtsteilen Eisenphosphid (Ferrophos ® HRS 2132, CAS.: 1310-43-6), 1,0 Gewichtsteilen des Addukt von Isopropyl-tris(dioctylpyrophosphato)-titanat mit einem Mol Diisooctylphosphit (KEN-REACT ® KR38S der Firma Kenrich Petrochemicals) und 1,1  
15 Gewichtsteilen Solvesso ® 150 (ExxonMobil Chemicals) vermischt (aufgelackt). Die resultierende aufgelackte Mischung wurde mit einem Dissolver während 10 Minuten homogenisiert.

Zur Verwendung als Coil-Coating-Lack wurde die aufgelackte Mischung mit Solvesso ® 150 auf eine Viskosität von 80 s im DIN 4-Auslaufbecher  
20 eingestellt.

Vor der Applikation wurde der Coil-Coating-Lack, bezogen auf 100 Gewichtsteile seines Festkörpers, mit 0,5 Gewichtsteilen einer handelsüblichen aminblockierten Sulfonsäure (Nacure ® 2500 der Firma  
25 King Industries) und 3 Gewichtsteilen eines handelsüblichen sauren Epoxidharz-Phosphorsäure-Addukts (Epikote ® 828 der Firma Shell Resins) versetzt.

## Beispiel 2

### Die Herstellung einer Beschichtung

- 5 Für das Beispiel 2 wurde der erfindungsgemäße Coil-Coating-Lack des Beispiels 1 verwendet. Er wurde mit Hilfe von Stabrakeln auf Stahlplatten der Sorte ZE 75/75 mit chromatfreier Vorbehandlung in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach der Härtung in einem Durchlauftrockner bei einer Umlufttemperatur von 260 °C und einer PMT  
10 von 154 °C Beschichtungen einer Trockenschichtdicke von 8 µm resultierten.

- Um zu bestimmen, wie gut sich die Stahlplatten des Beispiels 2 verschweißen ließen, wurden jeweils zwei Stahlplatten gemäß einer in der  
15 Fachwelt bekannten Norm von DaimlerChrysler miteinander punktverschweißt. Dabei wurde der Schweißbereich (kA), der Durchgangswiderstand (Ohm) und die Standmengen der Elektroden, d. h., die Anzahl der Schweißpunkte, die mit einer Elektrode gesetzt werden konnten, gemessen. Außerdem wurden Qualitätsmerkmale, wie Güte der  
20 Schweißpunkte und Glätte und ästhetische Wirkung des Umkreises der Schweißpunkte, visuell bestimmt und jeweils wie folgt benotet:

#### Note Bedeutung

- 25 1 sehr gut  
2 gut  
3 befriedigend, noch brauchbar  
4 schlecht, unbrauchbar.

- 30 Des weiteren wurde die Festigkeit der Schweißverbindungen manuell qualitativ bestimmt und wie folgt benotet:

**Note Bedeutung**

- 1 sehr fest, per Hand praktisch nicht mehr zu lösen  
5 2 fest, per Hand nur mit Schwierigkeiten zu lösen  
3 per Hand leicht zu lockern.

Die Punktverschweißbarkeit der erfindungsgemäßen Stahlplatten war sehr gut: Schweißbereich (kA):1,9; Durchgangswiderstand (Ohm): 0,0187;  
10 Standmenge (Anzahl der Punkte) : 1.000; Güte der Schweißpunkte: Note 1; Umkreis: Note 1; Festigkeit: Note 1.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen waren chemikalienbeständig: Belastung mit Methylethylketon: 70 Doppelhübe; hervorragend  
15 verformbar: T-Bend-Test: 1,5; Erichsentiefung: 7 mm; Näpfchen bei einer Schablone mit 0,9 mm Spaltbreite und einer Zugkraft von 4 kN: in Ordnung = i.O.; haftfest: Gitterschnitt-Test nach DIN ISO 2409: 1994-10, Schneidenabstand 1 mm, mit Tesaband-Abriß: i.O.; und ausgesprochen  
korrosionsstabil: Salzsprühnebeltest nach DIN 50021-55, Exposition 1008  
20 Stunden: Ergebnis A: Weißrost an den Kanten; Schnitt: i.O.; Ergebnis B: Unterwanderung in mm min./max.: Kante links: 2,8/3; Kante rechts: 2,6/2,9; Schnitt: 0,3/0,5; Konstantklimawechseltest nach VDA: Weißrost auf der Fläche; Rotrost auf den Kanten: akzeptabel; Unterwanderung in mm min./max.: Kante links: 0/0,1; Kante rechts: 0/0; Schnitt: 0/0,15.

## Patentansprüche

### 1. Beschichtungsstoffe für Coil-Coating-Verfahren, enthaltend

- 5 (A) als Bindemittel mindestens einen aliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Polyester mit einer Säurezahl von  $< 10$  mg KOH/g, einer Hydroxylzahl von 30 bis 200 mg KOH/g, sowie einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  zwischen 1000 und 5000 Dalton,
- 10 (B) als Vernetzungsmittel mindestens zwei aminogruppenhaltige Harze mit unterschiedlicher Reaktivität.
2. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
- 15 daß der Polyester (A) eine zahlenmittlere Molmasse von 1500 bis 4000 Dalton aufweist.
3. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester (A) eine Uneinheitlichkeit des
- 20 Molekulargewichts von  $< 10$  aufweist.
4. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester (A) eine Glasübergangstemperatur von  $-20$  bis  $+50$  °C hat.
- 25 5. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Polyester (A) in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper des jeweiligen Beschichtungsstoffs, enthalten.

6. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Bestandteile

- 5 (C) mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment,
- (D) mindestens ein korrosionshemmendes Pigment,
- (E) mindestens ein amorphes Siliziumdioxid, das mit Metallionen modifiziert ist,
- 10 (F) mindestens zwei Katalysatoren der thermischen Vernetzung von N-Methylolgruppen und/oder N-Methoxymethylgruppen mit den komplementären Hydroxylgruppen,
- 15 (G) mindestens ein organisches Lösemittel,
- (H) mindestens eine Verbindung auf der Basis eines Polyphenols mit mindestens einer Epichlorhydringruppe,
- 20 (I) mindestens ein oberflächenmodifiziertes, pyrogenes Siliziumdioxid,
- (J) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I:



worin die Variablen und der Index die folgende Bedeutung haben:

- 30 M mindestens ein Zentralatom, ausgewählt aus der Gruppe der Lewis-Akzeptoren,

- 5 X Lewis-Donoren-Liganden mit mindestens einem  
Brückenatom, ausgewählt aus den Elementen der 5.  
und 6. Hauptgruppe des Periodischen Systems der  
Elemente,
- n 1 bis 500 und
- m 3 bis 2.000;
- 10 enthalten.
7. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch  
gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel (B)
- 15 (B1) mindestens ein Benzoguanamin-Formaldehyd-Harz, welches  
gegebenenfalls mit Methanol teil- und/oder vollverethert ist  
und/oder
- 20 (B2) mindestens Melamin-Formaldehyd-Harz, welches  
gegebenenfalls mit Methanol verethert ist,
- enthält oder hieraus besteht.
- 25 8. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Gewichtsverhältnis von Vernetzungsmittel (B1) zu  
Vernetzungsmittel (B2) bei 1 : 10 bis 10 : 1 liegt.
9. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch  
30 gekennzeichnet, daß sie die Vernetzungsmittel (B) in einer Menge

von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper des jeweiligen Beschichtungsstoffs, enthalten.

10. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch  
5 gekennzeichnet, daß mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment  
(C) aus der Gruppe, bestehend aus elementarem Silizium und  
metallischen, wasserunlöslichen Phosphiden, ausgewählt wird.
11. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch  
10 gekennzeichnet, daß das korrosionshemmende Pigment (D) aus  
der Gruppe, bestehend aus Zinkphosphat, Zinkorthophosphat,  
Zinkmetaborat und Bariummetaborat-Monohydrat, ausgewählt wird.
12. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch  
15 gekennzeichnet, daß die Metallionen in dem amorphen  
Siliziumdioxid (E) aus der Gruppe, bestehend aus  
Erdalkalimetallionen, Scandium-, Yttrium- und Lanthanionen,  
Lanthanidionen sowie Zink- und Aluminiumionen, ausgewählt  
werden.
- 20 13. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch  
gekennzeichnet, daß sie zwei Katalysatoren (F) enthalten.
14. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch  
25 gekennzeichnet, daß mindestens einer der Katalysatoren (F) aus  
der Gruppe (F1), bestehend aus sauren Epoxidharz-  
Phosphorsäure-Addukten, und mindestens ein anderer der  
Katalysatoren (F) aus der Gruppe (F2), bestehend aus blockierten  
Sulfonsäuren, ausgewählt wird.

15. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Katalysator (F1) zu Katalysator (F2) bei 20 : 1 bis 1 : 3 liegt.
- 5 16. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Katalysatoren (F) in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper des jeweiligen Beschichtungsstoffs, enthalten.
- 10 17. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 6 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie das organische Lösemittel (G) in einer Menge von 3 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des jeweiligen Beschichtungsstoffs, enthalten.
- 15 18. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 6 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyphenole, die die Basis der Verbindungen (H) bilden, aus der Gruppe, bestehend aus Bisphenol A und Bisphenol F, ausgewählt werden.
- 20 19. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 6 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (J) aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen (J) der allgemeinen Formel II:



25

worin die Variablen R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für aliphatische und cycloaliphatische Reste stehen und M = Titan, Zirkonium und Aluminium, ausgewählt wird.

- 30 20. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungsstoffen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man



- 5
- (1) die Bestandteile (A), (I), (E), (D) und (G) in der angegebenen Reihenfolge vermischt und die resultierende Mischung bis zu einer Kornfeinheit nach Hegmann  $< 20 \mu\text{m}$  vermahlt und
- (2) die vermahlene Mischung (1) mit den Bestandteilen (H), (B 1), (B 2), (C), (J) und (G) in der angegebenen Reihenfolge versetzt, wonach man
- 10 (3) die resultierende Mischung (2) homogenisiert.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren (F) der Mischung (3) vor der Applikation hinzugefügt werden.
- 15
22. Verwendung der Beschichtungsstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 im Automobilbau, Hausgerätebereich, im Leuchtenbereich, im Baubereich im Innen- und Außenbereich.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07952

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C09D167/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 732 383 A (DEGUSSA) 18 September 1996 (1996-09-18) claims 1,6; examples; tables	1,8,20, 22
A	EP 0 008 344 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 5 March 1980 (1980-03-05) examples	1,8,20, 22
A	EP 0 257 144 A (NIPPON PAINT CO LTD) 2 March 1988 (1988-03-02) claim 1	1,8,20, 22

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2003

Date of mailing of the international search report

06/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07952

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0732383	A	18-09-1996	CA 2171577 A1	15-09-1996
			DE 19608116 A1	19-09-1996
			EP 0732383 A2	18-09-1996
			JP 8259881 A	08-10-1996
			US 5739204 A	14-04-1998
EP 0008344	A	05-03-1980	DE 2837522 B1	26-04-1979
			DE 2909080 A1	18-09-1980
			EP 0008344 A2	05-03-1980
			JP 1406701 C	27-10-1987
			JP 55031891 A	06-03-1980
			JP 62013990 B	30-03-1987
EP 0257144	A	02-03-1988	JP 1911999 C	09-03-1995
			JP 6035561 B	11-05-1994
			JP 61236865 A	22-10-1986
			EP 0257144 A1	02-03-1988
			US 4734467 A	29-03-1988

# INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07952

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D167/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 732 383 A (DEGUSSA) 18. September 1996 (1996-09-18) Ansprüche 1,6; Beispiele; Tabellen	1,8,20, 22
A	EP 0 008 344 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 5. März 1980 (1980-03-05) Beispiele	1,8,20, 22
A	EP 0 257 144 A (NIPPON PAINT CO LTD) 2. März 1988 (1988-03-02) Anspruch 1	1,8,20, 22



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07952

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0732383 A	18-09-1996	CA 2171577 A1	15-09-1996
		DE 19608116 A1	19-09-1996
		EP 0732383 A2	18-09-1996
		JP 8259881 A	08-10-1996
		US 5739204 A	14-04-1998
EP 0008344 A	05-03-1980	DE 2837522 B1	26-04-1979
		DE 2909080 A1	18-09-1980
		EP 0008344 A2	05-03-1980
		JP 1406701 C	27-10-1987
		JP 55031891 A	06-03-1980
		JP 62013990 B	30-03-1987
EP 0257144 A	02-03-1988	JP 1911999 C	09-03-1995
		JP 6035561 B	11-05-1994
		JP 61236865 A	22-10-1986
		EP 0257144 A1	02-03-1988
		US 4734467 A	29-03-1988